

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-278537

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
C07D213/06
C07D263/32
C07D263/56
C07D271/10
C07D307/79
// C07C 13/72
C07C211/61

(21)Application number : 07-082703

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 07.04.1995

(72)Inventor : LUPO DONALD
SALBECK JOSEF
SCHENK HERMANN
STEHLIN THOMAS
STERN ROLAND
WOLF ARNO
KREUDER WILLI DR

(30)Priority

Priority number : 94 4411969

Priority date : 07.04.1994

Priority country : DE

94 4442063

25.11.1994

DE

94 4446818

27.12.1994

DE

(54) SPIRO COMPOUND AND ITS USE AS ELECTROLUMINESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a spiro compound, which consists of a spirofluorene derivative, is able to yield a good optical yield, has a reduced tendency to crystallize, is capable of being processed into a thin uniform film, and is useful as an electroluminescent (EL) material.

CONSTITUTION: A spiro compound of formula I (K1 and K2 independently represent a conjugated system) used as an EL device is provided. The compound preferably consists of a 9,9'-spirofluorene of formula II (benzo groups are each independent), more preferably, a spirobifluorene of formula III [wherein K, L, M and N independently represent a group of formula IV (wherein R is same as K-N or represents H, a 1-22C alkyl or the like; m and n are each 0, 1, 2 or 3; X and Y independently represent N or CR; and Z represents -O-, -S- or the like), or a group of formula V]. The compounds of formulae I to III are used, for example, as an EL material and employed as an active layer of an EL device.



I



II



III



IV



V

特開平7-278537

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
C 0 7 D 213/06				
263/32				
263/56				
271/10				

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-82703	(71) 出願人	590000145 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)4月7日	(72) 発明者	ドナルド・ルボ ドイツ連邦共和国デー—60316 フランク フルト、ヴァルトシュミットシュトラッセ 7
(31) 優先権主張番号	P 4 4 1 1 9 6 9 . 0	(72) 発明者	ヨーゼフ・ザルベック ドイツ連邦共和国デー—65779 ケルクハ イム、フランクスラント 56
(32) 優先日	1994年4月7日	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	P 4 4 4 2 0 6 3 . 3		
(32) 優先日	1994年11月25日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	P 4 4 4 6 8 1 8 . 0		
(32) 優先日	1994年12月27日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スピロ化合物およびエレクトロルミネセンス材料としてのそれらの使用

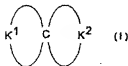
(57) 【要約】

【目的】 良好な光収率を与え、それと同時に、結晶化しにくい薄くて均一なフィルムに加工することのできるエレクトロルミネセンス材料を提供する。

【構成】 エレクトロルミネセンス装置における、式

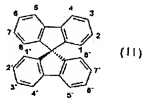
(I) :

【化1】



【式中、K¹およびK²は、互いに独立に、共役系である。】で表されるスピロ化合物の使用。式(I)で表される好ましい化合物は、式(II) :

【化2】



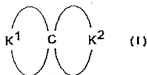
【式中、ベンゾ基は、互いに独立に、置換されていてもよい。】で表される9, 9'-ススピロビフルオレン誘導体である。

【効果】 式(I)で表される化合物は、慣用的な有機溶剤中で良好な安定性を有し、改良されたフィルム形成性を有し、著しく結晶化しにくい。エレクトロルミネセンス装置の製造は、これらの化合物により著しく容易となり、それらの使用寿命が延びる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エレクトロルミネセンス装置における、式(1)：

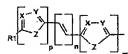
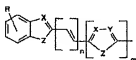
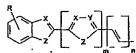
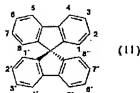
【化1】



【式中、K¹およびK²は、互いに独立に、共役系である。】で表されるスピロ化合物の使用。

【請求項2】 使用されるスピロ化合物が、式(1)：

【化2】



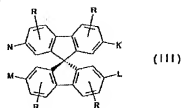
であり、

Rは、各外見上、同一であっても異なってもよく、K、L、M、Nと同じ意味を有するか、H、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル、アルコキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-NR²R³、-Arあるいは-O-Arであり；Arは、各々が1～2個の基Rを有してもよい、フェニル、ピフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フリルであり；m、n、pは、0、1、2または3であり；X、Yは、同一であっても異なってもよく、C Rまたは窒素であり；Zは、-O-、-S-、-NR¹

*【式中、ベンゾ基は、互いに独立に、置換および/または融合されていてもよい。】で表されるスピロビフルオレンである、請求項1に記載の使用。

【請求項3】 使用が、式(111)：

【化3】



【式中、記号および指数は、以下の意味を有する：K、L、M、Nは、同一であっても異なってもよく、

【化4】

20

*



40

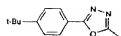
-CR¹R¹-, -CH=CH-, -CH=N-であり；R¹、R¹は、同一であっても異なってもよく、Rと同一の意味を有し；R²、R¹は、同一であっても異なってもよく、H、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基、-Ar、3-メチルフェニルである。】で表されるスピロビフルオレンでなされる、請求項1および/または2に記載の使用。

【請求項4】 使用が、

(111a) K=L=M=Nであり、以下の群：

【化5】

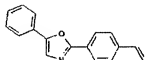
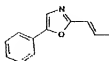
【化8】



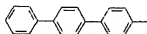
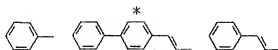
* から選択されるか、

(III d) K=Mであり、以下の群：

【化9】



10



から選択されるか、または、以下のN=Lであり、以下の群：

【化10】

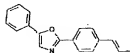
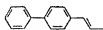
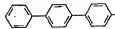
R = alkyl, C₂H₅SO₃⁻

* から選択されるか、

(III e) K=L=HおよびM=Nであり、以下の群：

【化11】

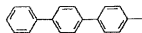
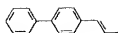
30



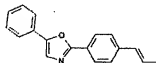
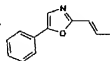
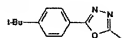
から選択されるか、

(III f) K=Lであり、以下の群：

【化12】



[R = アルキル, $C_2H_4SO_3^-$] から選択されるか、また * 【化13】
たは、M=Nであり、以下の群: *

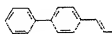


から選択されるか、

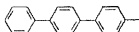
※から選択されるか、またはM=Nであり、以下の群:
【化15】

(I I I g) K=Lであり、以下の群:

【化14】



40



※

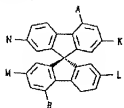


[R = アルキル, $C_2H_4SO_3^-$] から選択される、とい 50 う式 (I I I a) ~ (I I I g) で表されるスピロビフ

ルオレン誘導体でなされる、請求項1～3の一以上に記載の使用。

【請求項5】 式(V)：

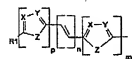
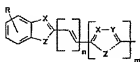
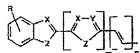
【化16】



(V)

10

*



であり、

A, Bは、また、同一であっても異なってもよく、各々、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル、アルキルオキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-Arあるいは-O-Arであり；Rは、H、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル、アルコキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-NR¹R²、-Arあるいは-O-Arであり；Arは、各々が1～2個の基Rを有してもよい、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フラニルであり；m, n, pは、0、1、2または3であり；X, Yは、同一であっても異なってもよく、CRまたは窒素であり；Zは、-O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R²-, -CH=CH-, -CH=N-であり；R¹, R²は、同一であっても異なってもよく、Rと同一の意味を有し；R¹, R²は、同一であっても異なってもよく、H、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基、-Arまたは3-メチルフェニルである。】で表されるスピロ化合物。

【請求項6】 スピロ化合物が、発光層として機能する、請求項1～5の一以上に記載の使用。

【請求項7】 スピロ化合物が、移動層として機能する、請求項1～8の一以上に記載の使用。

【請求項8】 スピロ化合物が、電荷注入のために機能する、請求項1～5の一以上に記載の使用。

*【式中、記号は、以下の意味を有する：A, B, K, L, M, Nは、同一であっても異なってもよく、各々、基；
【化17】

【請求項9】 請求項1～4の一以上に記載した式(1)～(111)で表される一以上の化合物を含む活性層を含むエレクトロルミネセンス装置。

【請求項10】 前記活性層が、発光層である、請求項9に記載のエレクトロルミネセンス装置。

30 【請求項11】 前記活性層が、移動層である、請求項9に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項12】 前記活性層が、電荷注入層である、請求項9に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項13】 室温において測定される400～750nmの範囲の発光最大値が、水晶基板に厚さ1μm以下に適用した材料を圧力1ミリバール以下で不活性雰囲気中で30分間250℃で加熱した後に、その初期状態と比較して、15%以下減少する有機エレクトロルミネセンス材料。

40 【請求項14】 発光最大値が、その初期状態と比較して、10%以下減少する、請求項13に記載の有機エレクトロルミネセンス材料。

【請求項15】 発光最大値が、その初期状態と比較して、5%以下減少する、請求項13および/または14に記載の有機エレクトロルミネセンス材料。

【請求項16】 発光最大値が、その初期状態と比較して、減少しない、請求項13～15の一以上に記載の有機エレクトロルミネセンス材料。

50 【請求項17】 発光最大値が、その初期状態と比較して、増大する、請求項13～16の一以上に記載の有機

エレクトロルミネセンス材料。

【請求項18】 請求項13〜17の一年以上に記載されたエレクトロルミネセンス材料を含む活性層を含むエレクトロルミネセンス装置。

【請求項19】 前記活性層が、発光層である、請求項18に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項20】 前記活性層が、移動層である、請求項18に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項21】 前記活性層が、電荷注入層である、請求項18に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 広い表面積の固体状態(solid state)光源は、一連の用途、特に、ディスプレイ素子、VDU技術および光工学の領域で、工業的に大きな需要がある。これらの光源に対する需要は、現在の所、既存の技術では、いずれも完全に満足するに足るものではない。従来のディスプレイ素子、例えば、白熱電球、ガス放電ランプおよびそれ自体は光を発生しない液晶ディスプレイ素子の代わりとしては、エレクトロルミネセンス(EL)材料および装置、例えば、発光ダイオード(LEDs)についての若干の知見が存在するのみである。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロルミネセンス材料は、電界の適用で、光を放射することのできる物質である。この効果を説明するための物理的モデルは、電子と電子空隙(qaps)(孔)との放射再結合に基づく。発光ダイオードの場合には、電荷キャリア(charge carriers)は、カソードまたはアノードを介して、エレクトロルミネセンス材料に注入される。エレクトロルミネセンス装置は、発光層としてのルミネセント材料を含む。エレクトロルミネセンス材料および装置は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A9, 5th Ed. VCH Verlag 1987およびそこに引用されている文献中に一般的に記載されている。無機材料、例えば、ZnS/MnまたはGaAsを別にして、有機化合物もEL材料として公知となりつつある。

【0003】 低分子量有機EL材料を含有するEL装置についての説明は、例えば、US 4,539,507に記載されている。これらの低分子量有機材料の欠点は、例えば、フィルム形成性が満足するに足るのではなく、著しく結晶化しやすいことである。最近、ポリマー類もEL材料として記載されている(例えば、WO-A 90/13148を参照)。しかし、これらの材料の光収率(量子効率)は、低分子量化合物に対するものより、著しく低い。

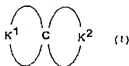
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 良好な光収率を与え、それと同時に、結晶化しにくい薄く均一なフィルムに加工することのできるEL材料を見いだすことが望ましい。

【0005】

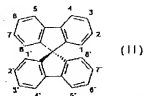
【課題を解決するための手段】 さて、驚くべきことに、スピロ化合物、特に、9, 9'-スピロビフルオレン誘導体が、EL材料として、非常に適当であることが見いだされた。このタイプの個々の化合物は、高分子有機半導体用の結合素子として既に記載されており、分子エレクトロニクス(molecular electronics)用の材料として、例えば、US-A 5,026,894, J.M. Tour et al., J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5662およびJ.M. Tour et al. 1., Polym. Prepr. (1990) 408において提案されている。しかし、EL材料として使用可能か否かについては、全く記載されていない。したがって、本発明は、エレクトロルミネセンス装置における、式(1)：

【化18】



【式中、K¹およびK²は、互いに独立に、共役系である。】で表されるスピロ化合物の使用を提供する。式(1)の化合物は、慣用的な有機溶剤に容易に可溶であり、改良されたフィルム形成性を有し、有意な結晶化低下傾向を有する。これは、エレクトロルミネセンス装置の製造をより容易にし、それらの使用寿命を延ばす。本発明に従い使用される化合物の発光性は、適当な置換基を選択することによって、可視スペクトルの全領域にわたって設定することができる。さらに、スピロ化合物の二つの部分の共有結合配置は、分子の両半分で特定の性質を独立に設定することができるように、分子を構成することを可能とする。かくして、片方の半分は、例えば、電荷移動性または電荷注入性を有し、他方、もう一方の半分は、発光性を有することができる。この両半分の立体的な近接(spatial proximity)は、共有結合によって固定されているので、このコンテキスト中では、エネルギー移動に対して好ましい[例えば、B. Liphardt, W. Luttkes, Liebig's Ann. Chem. (1981) 1118を参照]。【0006】 式(1)の好ましい化合物は、式(1I)：

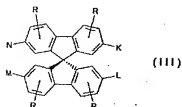
【化19】



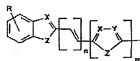
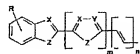
【式中、ベンゾ基は、互いに独立に、置換および/または融合されていてもよい。】で表される9, 9'-スピロビフルオレン誘導体である。

【0007】 特に好ましくは、式(1II)：

[化20]



*



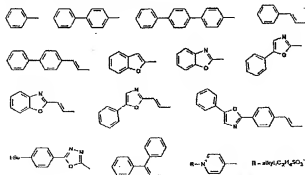
であり、Rは、各外見上、同一であっても異なってもよく、K、L、M、Nと同じ意味を有するか、H、1～22個、好ましくは1～15個、特に好ましくは、1～12個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル、アルコキシまたはエステル基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{Ar}$ あるいは $-\text{O}-\text{Ar}$ であり；Arは、各々が1～2個の基Rを有してもよい、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フリルであり；m、n、pは、0、1、2または3であり；X、Yは、同一であっても異なってもよく、CRまたは窒素であり；Zは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$

※N-であり； R^1 、 R^2 は、同一であっても異なってもよく、Rと同一の意味を有し； R^1 、 R^2 は、同一であっても異なってもよく、H、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基、 $-\text{Ar}$ 、3-メチルフェニルである。]で表されるスピロビフルオレン誘導体である。

【0008】式(III)で表される好ましい化合物は、以下の(I II a)から(I II g)の化合物である：

(I II a) K=L=M=Nであり、以下の群：

[化22]



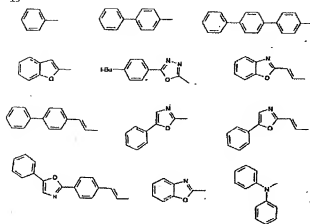
[R=C₁~C₁₂-アルキル、C₆H₄SO₂]⁻から選択される。；

(I II b) K=M=HおよびN=Lであり、以下の

群：

[化23]

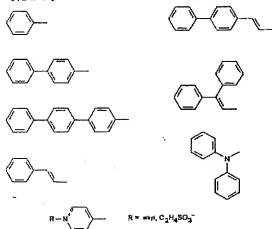
15



から選択される。

(I I I c) K=Mであり、以下の群:

【化24】



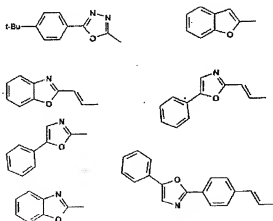
20

* [R=アルキル、C₂H₅SO₃⁻] から選択されるか、または、N=Lであり、以下の群:

【化25】

30

*

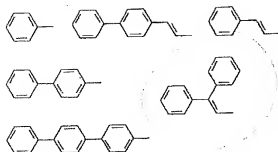


から選択される。

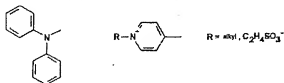
(I I I d) K=Mであり、以下の群:

【化26】

17



から選択されるか、または、N=Lであり、以下の群：* * [化27]

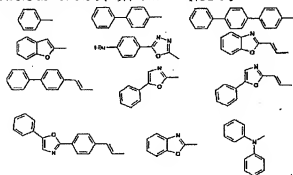


から選択される。

※群：

(III e) K=L=HおよびM=Nであり、以下の※

[化28]

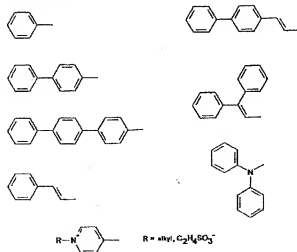


から選択される。

★ [化29]

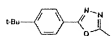
(III f) K=Lであり、以下の群：

★



[R=アルキル、 $C_2H_5SO_3^-$] から選択されるか、または、M=Nであり、以下の群：

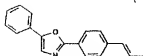
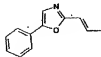
[化30]



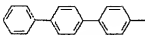
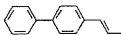
* から選択される。

(I I I g) K = L であり、以下の群：

【化31】



* 氷



から選択されるか、またはM=Nであり、以下の群： ※ 【化32】

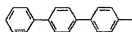
R = alkyl, $C_2H_4SO_3^-$ [R=アルキル、 $C_2H_4SO_3^-$] から選択される。

【0009】式(I I I) の特に好ましい化合物は、以下の式(I I I a a) ~ (I I I d b) の化合物である。

★ (I I I a a) K = L = M = N であり、以下の群から

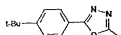
30 選択される。

【化33】



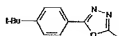
(I I I b a) K = M = H およびN=Lであり、以下の群から選択される。

【化34】



から選択されるか、またはN=Lであり、以下の群である。

【化36】



(I I I c a) K = M であり、以下の群：

【化35】

(I I I d a) K = M であり、以下の群：

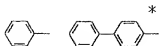
【化37】



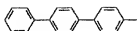
21

から選択されるか、またはN=Lであり、以下の群である。

【化38】



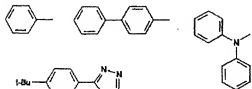
*



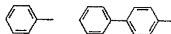
から選択される。

(III b) K=L=HおよびM=Nであり、以下の群から選択される。

【化40】



※



から選択されるか、または、以下の基である。

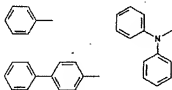
【化44】



20

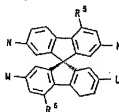
(III c) K=Lであり、以下の群：

【化41】



【0010】特に非常に好ましいスピロ化合物は、式(IV)：

【化45】

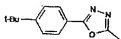


(IV)

30

から選択されるか、または、M=Nであり、以下の群である。

【化42】

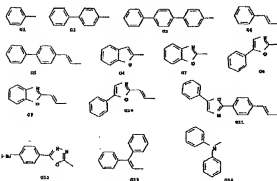


【式中、記号は、以下の意味を有する：K、L、M、N、R¹、R²は、同一であっても異なってもよく、G1～G14の基：

【化46】

(III d) K=Lであり、以下の群：

【化43】



※

の一つであり、また、R¹およびR²は、同一であっても 50 異なってもよく、水素、1～22個の炭素原子を有

する直鎖もしくは分岐のアルキル、アルキルオキシ基またはエステル基、 $-CN$ あるいは $-NO_2$ である。]で表される化合物である。式(IV)の最も特に好ましいスピロ化合物は、2, 2', 4, 4', 7, 7'-ヘキサキス(ビフェニル)-9, 9'-スビロビフルオレン

モン、2, 2', 4, 4', 7, 7'-ヘキサキス(ターフェニル)-9, 9'-スビロビフルオレン、および、略号G1~G14が式(IV)に対しての意味を有する、表1に示した化合物である。
[表1]

表1: 式(IV)のスピロ化合物

R' = R'' = 水素

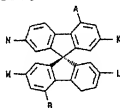
化合物	K	L	M	N
スピロ-1	G1	G1	G3	G3
スピロ-2	G1	G1	G4	G4
スピロ-3	G1	G1	G5	G5
スピロ-4	G1	G1	G6	G6
スピロ-5	G1	G1	G7	G7
スピロ-6	G1	G1	G8	G8
スピロ-7	G1	G1	G9	G9
スピロ-8	G1	G1	G10	G10
スピロ-9	G1	G1	G11	G11
スピロ-10	G1	G1	G12	G12
スピロ-11	G1	G1	G13	G13
スピロ-12	G1	G1	G14	G14
スピロ-13	G2	G2	G2	G2
スピロ-14	G2	G2	G3	G3
スピロ-15	G2	G2	G4	G4
スピロ-16	G2	G2	G5	G5
スピロ-17	G2	G2	G6	G6
スピロ-18	G2	G2	G7	G7
スピロ-19	G2	G2	G8	G8
スピロ-20	G2	G2	G9	G9
スピロ-21	G2	G2	G10	G10
スピロ-22	G2	G2	G11	G11
スピロ-23	G2	G2	G12	G12
スピロ-24	G2	G2	G13	G13
スピロ-25	G2	G2	G14	G14
スピロ-26	G3	G3	G3	G3
スピロ-27	G3	G3	G4	G4
スピロ-28	G3	G3	G5	G5
スピロ-29	G3	G3	G6	G6
スピロ-30	G3	G3	G7	G7
スピロ-31	G3	G3	G8	G8
スピロ-32	G3	G3	G9	G9
スピロ-33	G3	G3	G10	G10
スピロ-34	G3	G3	G11	G11
スピロ-35	G3	G3	G12	G12
スピロ-36	G3	G3	G13	G13
スピロ-37	G3	G3	G14	G14
スピロ-38	G4	G4	G4	G4
スピロ-39	G5	G5	G5	G5
スピロ-40	G6	G6	G6	G6
スピロ-41	G7	G7	G7	G7
スピロ-42	G8	G8	G8	G8

スピロ-43	G9	G9	G9	G9
スピロ-44	G10	G10	G10	G10
スピロ-45	G11	G11	G11	G11
スピロ-46	G12	G12	G12	G12
スピロ-47	G13	G13	G13	G13
スピロ-48	G14	G14	G14	G14
スピロ-49	H	H	G3	G3
スピロ-50	H	H	G4	G4
スピロ-51	H	H	G5	G5
スピロ-52	H	H	G6	G6
スピロ-53	H	H	G7	G7
スピロ-54	H	H	G8	G8
スピロ-55	H	H	G9	G9
スピロ-56	H	H	G10	G10
スピロ-57	H	H	G11	G11
スピロ-58	H	H	G12	G12
スピロ-59	H	H	G13	G13
スピロ-60	H	H	G14	G14
スピロ-61	G1	G3	G3	G1
スピロ-62	G1	G4	G4	G1
スピロ-63	G1	G5	G5	G1
スピロ-64	G1	G6	G6	G1
スピロ-65	G1	G7	G7	G1
スピロ-66	G1	G8	G8	G1
スピロ-67	G1	G9	G9	G1
スピロ-68	G1	G10	G10	G1
スピロ-69	G1	G11	G11	G1
スピロ-70	G1	G12	G12	G1
スピロ-71	G1	G13	G13	G1
スピロ-72	G1	G14	G14	G1
スピロ-73	G2	G4	G4	G2
スピロ-74	G2	G5	G5	G2
スピロ-75	G2	G6	G6	G2
スピロ-76	G2	G7	G7	G2
スピロ-77	G2	G8	G8	G2
スピロ-78	G2	G9	G9	G2
スピロ-79	G2	G10	G10	G2
スピロ-80	G2	G11	G11	G2
スピロ-81	G2	G12	G12	G2
スピロ-82	G2	G13	G13	G2
スピロ-83	G2	G14	G14	G2
スピロ-84	G3	G4	G4	G3
スピロ-85	G3	G5	G5	G3
スピロ-86	G3	G6	G6	G3
スピロ-87	G3	G7	G7	G3
スピロ-88	G3	G8	G8	G3
スピロ-89	G3	G9	G9	G3
スピロ-90	G3	G10	G10	G3
スピロ-91	G3	G11	G11	G3
スピロ-92	G3	G12	G12	G3

スピロ-93	G3	G13
スピロ-94	G3	G14
スピロ-95	H	G3
スピロ-96	H	G4
スピロ-97	H	G5
スピロ-98	H	G6
スピロ-99	H	G7
スピロ-100	H	G8
スピロ-101	H	G9
スピロ-102	H	G10
スピロ-103	H	G11
スピロ-104	H	G12
スピロ-105	H	G13
スピロ-106	H	G14

本発明に従い使用されるスピロ化合物のあるものは、公知であり、また、あるものは、新規である。

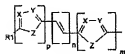
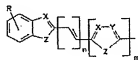
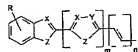
【0011】したがって、本発明は、また、式(V)：
【化47】



(V)

20

*



であり、A、Bは、また、同一であっても異なってもよく、各々、1~2個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル、アルキルオキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-Arあるいは-O-Arであり；Rは、H、1~22個、好ましくは、1~15個、特に好ましくは、1~12個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル、アルコキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-NR²R³、-Arあるいは-O-Arであり；Arは、各々が1~2個の基Rを有してもよい、フェニル、ピフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フリルであり；m、n、pは、0、1、2または3であり；X、Yは、同一であっ

*【式中、記号は、以下の意味を有する：A、B、K、L、M、Nは、同一であっても異なってもよく、各々、基：
【化48】

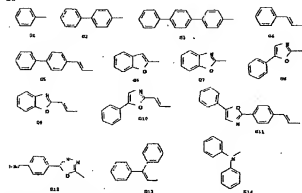
40

ても異なってもよく、CRまたはNであり；Zは、-O-、-S-、-NR¹-、-CR¹R⁴-、-CH=CH-、-CH=N-であり；R¹、R⁴は、同一であっても異なってもよく、Rと同一の意味を有し；R²、R³は、同一であっても異なってもよく、H、1~2個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基、-Arまたは3-メチルフェニルである。】で表されるスピロ化合物を提供する。

【0012】K、L、M、N、および、所望される場合には、A、Bもが、以下の基G1~G14：

【化49】

29



から選択される式(V)で表される化合物が好ましい。
 【0013】式(V)で表される最も特に好ましいスピロ化合物は、2, 2', 4, 4', 7, 7'-ヘキサキス(ビフェニル)-9, 9'-スピロビフルオレン、2, 2', 4, 4', 7, 7'-ヘキサキス(ターフェル

＊ニル)-9, 9'-スピロビフルオレン、および、略号G1～G14が式(V)に対してと同じ意味を有する。表2～表5に示した化合物である。

[表2]

表2：式(V)のスピロ化合物

A = B = G 1

化合物	K	L	M	N
スピロ-107	G1	G1	G3	G3
スピロ-108	G1	G1	G4	G4
スピロ-109	G1	G1	G5	G5
スピロ-110	G1	G1	G6	G6
スピロ-111	G1	G1	G7	G7
スピロ-112	G1	G1	G8	G8
スピロ-113	G1	G1	G9	G9
スピロ-114	G1	G1	G10	G10
スピロ-115	G1	G1	G11	G11
スピロ-116	G1	G1	G12	G12
スピロ-117	G1	G1	G13	G13
スピロ-118	G1	G1	G14	G14
スピロ-119	G2	G2	G2	G2
スピロ-120	G2	G2	G3	G3
スピロ-121	G2	G2	G4	G4
スピロ-122	G2	G2	G5	G5
スピロ-123	G2	G2	G6	G6
スピロ-124	G2	G2	G7	G7
スピロ-125	G2	G2	G8	G8
スピロ-126	G2	G2	G9	G9
スピロ-127	G2	G2	G10	G10
スピロ-128	G2	G2	G11	G11
スピロ-129	G2	G2	G12	G12
スピロ-130	G2	G2	G13	G13
スピロ-131	G2	G2	G14	G14
スピロ-132	G3	G3	G3	G3
スピロ-133	G3	G3	G4	G4
スピロ-134	G3	G3	G5	G5
スピロ-135	G3	G3	G6	G6
スピロ-136	G3	G3	G7	G7
スピロ-137	G3	G3	G8	G8

スピロ-138	G3	G3	G9	G9
スピロ-139	G3	G3	G10	G10
スピロ-140	G3	G3	G11	G11
スピロ-141	G3	G3	G12	G12
スピロ-142	G3	G3	G13	G13
スピロ-143	G3	G3	G14	G14
スピロ-144	G4	G4	G4	G4
スピロ-145	G5	G5	G5	G5
スピロ-146	G6	G6	G6	G6
スピロ-147	G7	G7	G7	G7
スピロ-148	G8	G8	G8	G8
スピロ-149	G9	G9	G9	G9
スピロ-150	G10	G10	G10	G10
スピロ-151	G11	G11	G11	G11
スピロ-152	G12	G12	G12	G12
スピロ-153	G13	G13	G13	G13
スピロ-154	G14	G14	G14	G14
スピロ-155	H	H	G3	G3
スピロ-156	H	H	G4	G4
スピロ-157	H	H	G5	G5
スピロ-158	H	H	G6	G6
スピロ-159	H	H	G7	G7
スピロ-160	H	H	G8	G8
スピロ-161	H	H	G9	G9
スピロ-162	H	H	G10	G10
スピロ-163	H	H	G11	G11
スピロ-164	H	H	G12	G12
スピロ-165	H	H	G13	G13
スピロ-166	H	H	G14	G14
スピロ-167	G1	G3	G3	G1
スピロ-168	G1	G4	G4	G1
スピロ-169	G1	G5	G5	G1
スピロ-170	G1	G6	G6	G1
スピロ-171	G1	G7	G7	G1
スピロ-172	G1	G8	G8	G1
スピロ-173	G1	G9	G9	G1
スピロ-174	G1	G10	G10	G1
スピロ-175	G1	G11	G11	G1
スピロ-176	G1	G12	G12	G1
スピロ-177	G1	G13	G13	G1
スピロ-178	G1	G14	G14	G1
スピロ-179	G2	G4	G4	G2
スピロ-180	G2	G5	G5	G2
スピロ-181	G2	G6	G6	G2
スピロ-182	G2	G7	G7	G2
スピロ-183	G2	G8	G8	G2
スピロ-184	G2	G9	G9	G2
スピロ-185	G2	G10	G10	G2
スピロ-186	G2	G11	G11	G2
スピロ-187	G2	G12	G12	G2

33				
スピロ-188	G2	G13	G13	G2
スピロ-189	G2	G14	G14	G2
スピロ-190	G3	G4	G4	G3
スピロ-191	G3	G5	G5	G3
スピロ-192	G3	G6	G6	G3
スピロ-193	G3	G7	G7	G3
スピロ-194	G3	G8	G8	G3
スピロ-195	G3	G9	G9	G3
スピロ-196	G3	G10	G10	G3
スピロ-197	G3	G11	G11	G3
スピロ-198	G3	G12	G12	G3
スピロ-199	G3	G13	G13	G3
スピロ-200	G3	G14	G14	G3
スピロ-201	H	G3	G3	H
スピロ-202	H	G4	G4	H
スピロ-203	H	G5	G5	H
スピロ-204	H	G6	G6	H
スピロ-205	H	G7	G7	H
スピロ-206	H	G8	G8	H
スピロ-207	H	G9	G9	H
スピロ-208	H	G10	G10	H
スピロ-209	H	G11	G11	H
スピロ-210	H	G12	G12	H
スピロ-211	H	G13	G13	H
スピロ-212	H	G14	G14	H

【表3】

表3：式(V)のスピロ化合物

$$A = B = G2$$

化合物	K	L	M	N
スピロ-213	G1	G1	G3	G3
スピロ-214	G1	G1	G4	G4
スピロ-215	G1	G1	G5	G5
スピロ-216	G1	G1	G6	G6
スピロ-217	G1	G1	G7	G7
スピロ-218	G1	G1	G8	G8
スピロ-219	G1	G1	G9	G9
スピロ-220	G1	G1	G10	G10
スピロ-221	G1	G1	G11	G11
スピロ-222	G1	G1	G12	G12
スピロ-223	G1	G1	G13	G13
スピロ-224	G1	G1	G14	G14
スピロ-225	G2	G2	G2	G2
スピロ-226	G2	G2	G3	G3
スピロ-227	G2	G2	G4	G4
スピロ-228	G2	G2	G5	G5
スピロ-229	G2	G2	G6	G6
スピロ-230	G2	G2	G7	G7
スピロ-231	G2	G2	G8	G8
スピロ-232	G2	G2	G9	G9
スピロ-233	G2	G2	G10	G10

スピロ-234	G2	G2	G11	G11
スピロ-235	G2	G2	G12	G12
スピロ-236	G2	G2	G13	G13
スピロ-237	G2	G2	G14	G14
スピロ-238	G3	G3	G3	G3
スピロ-239	G3	G3	G4	G4
スピロ-240	G3	G3	G5	G5
スピロ-241	G3	G3	G6	G6
スピロ-242	G3	G3	G7	G7
スピロ-243	G3	G3	G8	G8
スピロ-244	G3	G3	G9	G9
スピロ-245	G3	G3	G10	G10
スピロ-246	G3	G3	G11	G11
スピロ-247	G3	G3	G12	G12
スピロ-248	G3	G3	G13	G13
スピロ-249	G3	G3	G14	G14
スピロ-250	G4	G4	G4	G4
スピロ-251	G5	G5	G5	G5
スピロ-252	G6	G6	G6	G6
スピロ-253	G7	G7	G7	G7
スピロ-254	G8	G8	G8	G8
スピロ-255	G9	G9	G9	G9
スピロ-256	G10	G10	G10	G10
スピロ-257	G11	G11	G11	G11
スピロ-258	G12	G12	G12	G12
スピロ-259	G13	G13	G13	G13
スピロ-260	G14	G14	G14	G14
スピロ-261	H	H	G3	G3
スピロ-262	H	H	G4	G4
スピロ-263	H	H	G5	G5
スピロ-264	H	H	G6	G6
スピロ-265	H	H	G7	G7
スピロ-266	H	H	G8	G8
スピロ-267	H	H	G9	G9
スピロ-268	H	H	G10	G10
スピロ-269	H	H	G11	G11
スピロ-270	H	H	G12	G12
スピロ-271	H	H	G13	G13
スピロ-272	H	H	G14	G14
スピロ-273	G1	G3	G3	G1
スピロ-274	G1	G4	G4	G1
スピロ-275	G1	G5	G5	G1
スピロ-276	G1	G6	G6	G1
スピロ-277	G1	G7	G7	G1
スピロ-278	G1	G8	G8	G1
スピロ-279	G1	G9	G9	G1
スピロ-280	G1	G10	G10	G1
スピロ-281	G1	G11	G11	G1
スピロ-282	G1	G12	G12	G1
スピロ-283	G1	G13	G13	G1

37				
スピロ-284	G1	G14	G14	G1
スピロ-285	G2	G4	G4	G2
スピロ-286	G2	G5	G5	G2
スピロ-287	G2	G6	G6	G2
スピロ-288	G2	G7	G7	G2
スピロ-289	G2	G8	G8	G2
スピロ-290	G2	G9	G9	G2
スピロ-291	G2	G10	G10	G2
スピロ-292	G2	G11	G11	G2
スピロ-293	G2	G12	G12	G2
スピロ-294	G2	G13	G13	G2
スピロ-295	G2	G14	G14	G2
スピロ-296	G3	G4	G4	G3
スピロ-297	G3	G5	G5	G3
スピロ-298	G3	G6	G6	G3
スピロ-299	G3	G7	G7	G3
スピロ-300	G3	G8	G8	G3
スピロ-301	G3	G9	G9	G3
スピロ-302	G3	G10	G10	G3
スピロ-303	G3	G11	G11	G3
スピロ-304	G3	G12	G12	G3
スピロ-305	G3	G13	G13	G3
スピロ-306	G3	G14	G14	G3
スピロ-307	H	G3	G3	H
スピロ-308	H	G4	G4	H
スピロ-309	H	G5	G5	H
スピロ-310	H	G6	G6	H
スピロ-311	H	G7	G7	H
スピロ-312	H	G8	G8	H
スピロ-313	H	G9	G9	H
スピロ-314	H	G10	G10	H
スピロ-315	H	G11	G11	H
スピロ-316	H	G12	G12	H
スピロ-317	H	G13	G13	H
スピロ-318	H	G14	G14	H

【表4】

表4：式(V)のスピロ化合物

A = B = G 3

化合物	K	L	M	N
スピロ-319	G1	G1	G3	G3
スピロ-320	G1	G1	G4	G4
スピロ-321	G1	G1	G5	G5
スピロ-322	G1	G1	G6	G6
スピロ-323	G1	G1	G7	G7
スピロ-324	G1	G1	G8	G8
スピロ-325	G1	G1	G9	G9
スピロ-326	G1	G1	G10	G10
スピロ-327	G1	G1	G11	G11
スピロ-328	G1	G1	G12	G12
スピロ-329	G1	G1	G13	G13

スピロ-330	G1	G1	G14	G14
スピロ-331	G2	G2	G2	G2
スピロ-332	G2	G2	G3	G3
スピロ-333	G2	G2	G4	G4
スピロ-334	G2	G2	G5	G5
スピロ-335	G2	G2	G6	G6
スピロ-336	G2	G2	G7	G7
スピロ-337	G2	G2	G8	G8
スピロ-338	G2	G2	G9	G9
スピロ-339	G2	G2	G10	G10
スピロ-340	G2	G2	G11	G11
スピロ-341	G2	G2	G12	G12
スピロ-342	G2	G2	G13	G13
スピロ-343	G2	G2	G14	G14
スピロ-344	G3	G3	G3	G3
スピロ-345	G3	G3	G4	G4
スピロ-346	G3	G3	G5	G5
スピロ-347	G3	G3	G6	G6
スピロ-348	G3	G3	G7	G7
スピロ-349	G3	G3	G8	G8
スピロ-350	G3	G3	G9	G9
スピロ-351	G3	G3	G10	G10
スピロ-352	G3	G3	G11	G11
スピロ-353	G3	G3	G12	G12
スピロ-354	G3	G3	G13	G13
スピロ-355	G3	G3	G14	G14
スピロ-356	G4	G4	G4	G4
スピロ-357	G5	G5	G5	G5
スピロ-358	G6	G6	G6	G6
スピロ-359	G7	G7	G7	G7
スピロ-360	G8	G8	G8	G8
スピロ-361	G9	G9	G9	G9
スピロ-362	G10	G10	G10	G10
スピロ-363	G11	G11	G11	G11
スピロ-364	G12	G12	G12	G12
スピロ-365	G13	G13	G13	G13
スピロ-366	G14	G14	G14	G14
スピロ-367	H	H	G3	G3
スピロ-368	H	H	G4	G4
スピロ-369	H	H	G5	G5
スピロ-370	H	H	G6	G6
スピロ-371	H	H	G7	G7
スピロ-372	H	H	G8	G8
スピロ-373	H	H	G9	G9
スピロ-374	H	H	G10	G10
スピロ-375	H	H	G11	G11
スピロ-376	H	H	G12	G12
スピロ-377	H	H	G13	G13
スピロ-378	H	H	G14	G14
スピロ-379	G1	G3	G3	G1

41				
スピロ-380	G1	G4	G4	G1
スピロ-381	G1	G5	G5	G1
スピロ-382	G1	G6	G6	G1
スピロ-383	G1	G7	G7	G1
スピロ-384	G1	G8	G8	G1
スピロ-385	G1	G9	G9	G1
スピロ-386	G1	G10	G10	G1
スピロ-387	G1	G11	G11	G1
スピロ-388	G1	G12	G12	G1
スピロ-389	G1	G13	G13	G1
スピロ-390	G1	G14	G14	G1
スピロ-391	G2	G4	G4	G2
スピロ-392	G2	G5	G5	G2
スピロ-393	G2	G6	G6	G2
スピロ-394	G2	G7	G7	G2
スピロ-395	G2	G8	G8	G2
スピロ-396	G2	G9	G9	G2
スピロ-397	G2	G10	G10	G2
スピロ-398	G2	G11	G11	G2
スピロ-399	G2	G12	G12	G2
スピロ-400	G2	G13	G13	G2
スピロ-401	G2	G14	G14	G2
スピロ-402	G3	G4	G4	G3
スピロ-403	G3	G5	G5	G3
スピロ-404	G3	G6	G6	G3
スピロ-405	G3	G7	G7	G3
スピロ-406	G3	G8	G8	G3
スピロ-407	G3	G9	G9	G3
スピロ-408	G3	G10	G10	G3
スピロ-409	G3	G11	G11	G3
スピロ-410	G3	G12	G12	G3
スピロ-411	G3	G13	G13	G3
スピロ-412	G3	G14	G14	G3
スピロ-413	H	G3	G3	H
スピロ-414	H	G4	G4	H
スピロ-415	H	G5	G5	H
スピロ-416	H	G6	G6	H
スピロ-417	H	G7	G7	H
スピロ-418	H	G8	G8	H
スピロ-419	H	G9	G9	H
スピロ-420	H	G10	G10	H
スピロ-421	H	G11	G11	H
スピロ-422	H	G12	G12	H
スピロ-423	H	G13	G13	H
スピロ-424	H	G14	G14	H

【表5】

表5： 式(V)のスピロ化合物

A = B = G 1 2

化合物	K	L	M	N
スピロ-425	G1	G1	G3	G3

スピロ-426	G1	G1	G4	G4
スピロ-427	G1	G1	G5	G5
スピロ-428	G1	G1	G6	G6
スピロ-429	G1	G1	G7	G7
スピロ-430	G1	G1	G8	G8
スピロ-431	G1	G1	G9	G9
スピロ-432	G1	G1	G10	G10
スピロ-433	G1	G1	G11	G11
スピロ-434	G1	G1	G12	G12
スピロ-435	G1	G1	G13	G13
スピロ-436	G1	G1	G14	G14
スピロ-437	G2	G2	G2	G2
スピロ-438	G2	G2	G3	G3
スピロ-439	G2	G2	G4	G4
スピロ-440	G2	G2	G5	G5
スピロ-441	G2	G2	G6	G6
スピロ-442	G2	G2	G7	G7
スピロ-443	G2	G2	G8	G8
スピロ-444	G2	G2	G9	G9
スピロ-445	G2	G2	G10	G10
スピロ-446	G2	G2	G11	G11
スピロ-447	G2	G2	G12	G12
スピロ-448	G2	G2	G13	G13
スピロ-449	G2	G2	G14	G14
スピロ-450	G3	G3	G3	G3
スピロ-451	G3	G3	G4	G4
スピロ-452	G3	G3	G5	G5
スピロ-453	G3	G3	G6	G6
スピロ-454	G3	G3	G7	G7
スピロ-455	G3	G3	G8	G8
スピロ-456	G3	G3	G9	G9
スピロ-457	G3	G3	G10	G10
スピロ-458	G3	G3	G11	G11
スピロ-459	G3	G3	G12	G12
スピロ-460	G3	G3	G13	G13
スピロ-461	G3	G3	G14	G14
スピロ-462	G4	G4	G4	G4
スピロ-463	G5	G5	G5	G5
スピロ-464	G6	G6	G6	G6
スピロ-465	G7	G7	G7	G7
スピロ-466	G8	G8	G8	G8
スピロ-467	G9	G9	G9	G9
スピロ-468	G10	G10	G10	G10
スピロ-469	G11	G11	G11	G11
スピロ-470	G12	G12	G12	G12
スピロ-471	G13	G13	G13	G13
スピロ-472	G14	G14	G14	G14
スピロ-473	H	H	G3	G3
スピロ-474	H	H	G4	G4
スピロ-475	H	H	G5	G5

スピロ-476	H	H	G6	G6
スピロ-477	H	H	G7	G7
スピロ-478	H	H	G8	G8
スピロ-479	H	H	G9	G9
スピロ-480	H	H	G10	G10
スピロ-481	H	H	G11	G11
スピロ-482	H	H	G12	G12
スピロ-483	H	H	G13	G13
スピロ-484	H	H	G14	G14
スピロ-485	G1	G3	G3	G1
スピロ-486	G1	G4	G4	G1
スピロ-487	G1	G5	G5	G1
スピロ-488	G1	G6	G6	G1
スピロ-489	G1	G7	G7	G1
スピロ-490	G1	G8	G8	G1
スピロ-491	G1	G9	G9	G1
スピロ-492	G1	G10	G10	G1
スピロ-493	G1	G11	G11	G1
スピロ-494	G1	G12	G12	G1
スピロ-495	G1	G13	G13	G1
スピロ-496	G1	G14	G14	G1
スピロ-497	G2	G4	G4	G2
スピロ-498	G2	G5	G5	G2
スピロ-499	G2	G6	G6	G2
スピロ-500	G2	G7	G7	G2
スピロ-501	G2	G8	G8	G2
スピロ-502	G2	G9	G9	G2
スピロ-503	G2	G10	G10	G2
スピロ-504	G2	G11	G11	G2
スピロ-505	G2	G12	G12	G2
スピロ-506	G2	G13	G13	G2
スピロ-507	G2	G14	G14	G2
スピロ-508	G3	G4	G4	G3
スピロ-509	G3	G5	G5	G3
スピロ-510	G3	G6	G6	G3
スピロ-511	G3	G7	G7	G3
スピロ-512	G3	G8	G8	G3
スピロ-513	G3	G9	G9	G3
スピロ-514	G3	G10	G10	G3
スピロ-515	G3	G11	G11	G3
スピロ-516	G3	G12	G12	G3
スピロ-517	G3	G13	G13	G3
スピロ-518	G3	G14	G14	G3
スピロ-519	H	G3	G3	H
スピロ-520	H	G4	G4	H
スピロ-521	H	G5	G5	H
スピロ-522	H	G6	G6	H
スピロ-523	H	G7	G7	H
スピロ-524	H	G8	G8	H
スピロ-525	H	G9	G9	H

スピロ-526	H	G10
スピロ-527	H	G11
スピロ-528	H	G12
スピロ-529	H	G13
スピロ-530	H	G14

【0014】本発明に従い使用されるスピロ化合物は、有機合成の標準作業書、例えば、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie(methods of organic chemistry), Georg-Thieme-Verlag, StuttgartおよびA. Weissberger and E.C. Taylor編集の“The Chemistry of Heterocyclic Compounds”シリーズの適当な巻に記載されているような、それ自体文献公知の方法によって製造される。ここで、製造は、公知、かつ、当該反応に適当な反応条件下で行われる。それ自体公知であり、本明細書では詳述しない変形方法を使用することも可能である。

【0015】式(III)で表される化合物は、例えば、その合成が例えばR.G. Clarkson, M. Gombergにより J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 2881に記載されているようにして、9, 9'-スピロビフルオレンから出発して得られる。

【0016】式(IIIa)の化合物は、例えば、9, 9'-スピロビフルオレンの2, 2', 7, 7'-位のテトラハロゲン化、およびそれに続く置換反応(例えば、US5,026,894参照)から出発して、あるいは、9, 9'-スピロビフルオレンの2, 2', 7, 7'-位のテトラアセチル化と、それに続く、アセチル基のアルデヒド基への転化後のC-C結合、またはアセチル基のカルボニル基への転化後の複素環形成によって製造することができる。式(IIIb)の化合物は、例えば、式(IIIa)の化合物と同様の方法によって、反応における化学量論比を、2, 2' または7, 7' 位が官能化されるように選択することによって製造できる[例えば、J. H. Weisburger, E.K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 72 (1959) 4253; F.K. Sutcliffe, H.M. Shihdi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (1978) 306およびG. Haas, V. Preloq, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1202を参照]。

【0017】式(IIIc)の化合物は、例えば、9, 9'-スピロビフルオレンの2, 2' 位をジブロム化し、続いて、7, 7' 位をジアセチル化し、続いて、化合物(IIIa)に対しての反応と同様の方法によって反応させることにより製造することができる。

【0018】式(IIIe)～(IIIf)の化合物は、例えば、スピロビフルオレンの形成において適当な置換出発化合物を選択することによって製造することができる。例えば、2, 7-ジブロモスピロビフルオレンは、2, 7-ジブロモスピロビフルオレンと2, 7-ジカルボエトキシ-9, 9'-スピロビフルオレンとから2, 7-ジカルボエトキシフルオレンの使用によって形成することができる。スピロビフルオレンの空位 (fr

ee)の2', 7' 位は、次いで、独立して、さらに置換することができる。

【0019】基K, L, M, Nの合成には、1, 4-フエニル基を有する化合物については、例えば、DE-A 2 3 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 6 84, 27 01 591 および27 52 975を参照し; ピリミジン-2, 5-ジール基を有する化合物については、DE A 26 41 724を参照し; ピリジン-2, 5-ジール基を有する化合物については、DE-A 26 223およびEP-A 03 91 2 03を参照し、ピリダジン-3, 6-ジール基を有する化合物については、DE-A 32 31 462を参照し; 芳香族および複素芳香族の直接結合については、N. Miyaura, T. Yanaqi and A. Suzuki in Synthetic Communications 11 (1981) 513 to 519, DE-A 3,930,663, M.J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987) 5093; G.W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans I (1989) 2041およびMol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 204 (1991) 43and 9 1; EP-A 0,449,015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0,354,434を参照すればよい。

【0020】ジ置換ピリジン類、ジ置換ピラジン類、ジ置換ピリミジン類およびジ置換ピリダジン類の製造は、例えば、A. Weissberger and E.C. Taylor(editors)による“The Chemistry of Heterocyclic Compounds”シリーズの適当な巻に記載されている。

【0021】本発明に従えば、式(I)、(II)および(III)で表されるスピロ化合物は、エレクトロルミネセンス材料として使用され、すなわち、それらは、エレクトロルミネセンス装置における活性層として使用される。本発明の目的のためには、活性層は、電界を適用する際に、光を放射することのできるエレクトロルミネセンス材料(発光材料、発光層)であり、また、注入(injection)を改良(電荷注入物質、電荷注入層)し、および/または、正および/または負の電荷の移動を改良する(電荷移動材料、電荷移動層)材料でもある。

【0022】本発明に従うエレクトロルミネセンス材料は、公知の有機エレクトロルミネセンス材料と比較して、とりわけ、例外的な温度安定性を有する。これは、例えば、熱応力後、若干のみ減少し、場合によっては、全く減少しない化合物の発光最大値によって、および、熱応力後、発光最大値の増大を示すこととさえある多くの化合物によって示される。

【0023】したがって、本発明は、室温で測定した400～750nmの領域の発光最大値が、水晶基板に対して1μm以下の厚さで適用した材料を圧力1ミリバール

以下で不活性雰囲気中で250℃に30分間加熱した後に、その初期状態と比較して、15%以下減少する有機エレクトロルミネセンス材料を提供する。発光最大値における減少は、熱処理前の初期状態と比較して、好ましくは、10%以下、特に好ましくは、5%以下である。上記条件下において発光最大値の減少を示さないエレクトロルミネセンス材料が非常に特に好ましい。特定の条件下において発光最大値の増大を示す有機エレクトロルミネセンス材料が特に最も好ましい。

【0024】不活性雰囲気は、好ましくは、空素またはアルゴン雰囲気の意味すると理解すべきである。

【0025】したがって、本発明は、また、式(I)、式(II)および/または(III)で表される一以上の化合物を含む一以上の活性層を有するエレクトロルミネセンス装置を提供する。活性層は、例えば、発光層および/または移動層および/または電荷注入層であってもよい。このようなエレクトロルミネセンス装置の一般的な構造は、例えば、US 4,539,507およびUS 5,151,629に記載されているこれらは、通常、カソードとアノードとの間にエレクトロルミネシング層を含み、前記電極のうちの少なくとも一つは、透明(transparent)である。また、電子注入および/または電子移動層は、エレクトロルミネシング層とカソードとの間に導入することができ、および/または、孔注入および/または孔移動層は、エレクトロルミネシング層とアノードとの間に導入することができる。適当なカソードは、例えば、Ca、Mg、Al、In、Mg/Agである。適当なアノードは、例えば、AuまたはITO(透明基板、例えば、ガラスまたは透明なポリマー上のインジウムオキシド/錫オキシド)である。

【0026】操作において、カソードは、アノードに対して負の電位に置かれ、カソードから電子注入層/電子移動層へ、または、直接、発光層へと電子が注入される。それと同時に、アノードからの孔は、孔注入層/孔移動層へと、または、直接、発光層へと注入される。注入された電荷キャリアーは、適用された電位の作用下、活性層を介して、相互に移動する。電荷移動層と発光層との界面または発光層内で、これは、発光とともに再結合する電子/孔対をもたらす。発光される光の色は、発光層として使用される化合物によって変化するることができる。

【0027】エレクトロルミネセンス装置は、例えば、自己照明(self-illuminating)ディスプレイ素子、例えば、制御ランプ、英数字ディスプレイ、インフォメーションサインとして、並びに光電子カプラー(opto-electronic couplers)において使用される。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例によって例示するが、これは、本発明を限定するものではない。

実施例

A. 出発化合物

(a) 9, 9'-スビロピフルオレンの合成
還流冷却器を備えた1リットルの三径フラスコで、アルゴン下、マグネシウム削り屑6.3gとアントラセン5.0mgとを、最初に、120mlの乾燥ジエチルエーテル中に入れ、超音波を用いて、マグネシウムを15分間活性化する。2-ブロモフェニル6.2gを乾燥ジエチルエーテル60mlに溶解させる。この溶液の約10mlを、最初に充填したマグネシウムに加えて、グリニヤール反応を開始する。反応開始後、還流下で溶液が緩やかに沸騰するように、さらに超音波処理しながら、2-ブロモフェニル溶液を滴下添加する。添加が完了した後、超音波を用いて、さらに1時間、還流下、反応混合物を沸騰させる。9-フルオレノン4.8gを乾燥ジエチルエーテル400mlに溶解し、さらに超音波処理しながら、グリニヤール溶液に滴下添加する。添加が完了した後、混合物をさらに2時間沸騰させる。反応混合物を冷却した後、沈殿した9-(2-フェニル)-9-フルオレノールの黄色マグネシウム錯体を吸引濾過し、少量のエーテルで洗浄する。塩化アンモニウム40gを含有する氷水800ml中で、マグネシウム錯体を加水分解する。60分間攪拌後、形成された9-(2-フェニル)-9-フルオレノールを吸引濾過し、水で洗浄して、吸引乾燥する。次いで、氷酢酸500mlに、乾燥した9-(2-フェニル)-9-フルオレノールを高温溶解する。この溶液に濃塩酸0.5mlを加える。溶液を数分間沸騰させ、形成された9, 9'-スビロピフルオレンを、水を用いて高温溶液から沈殿させる(溶液が濁り始めるまで水を加える)。冷却後、生成物を吸引濾過し、水で洗浄する。エタノールからの再結晶によって、乾燥した生成物を、さらに、精製する。これにより、無色の結晶(m.p. 198°C)として、9, 9'-スビロピフルオレン6.8g(2-ブロモフェニル基準で80%)が得られる。

【0029】(b) 2, 2'-ジブromo-9, 9'-スビロピフルオレン[F.K. Sutcliffe, H.M. Shahidi, D. Patterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (1978) 306]
9, 9'-スビロピフルオレン3.26g(10.3mmol)を塩化メチレン30mlに溶解し、触媒としてのFeCl₃(無水)5mgと混合する。反応フラスコは光から遮蔽される。塩化メチレン5ml中の臭素1.12ml(21.8mmol)を30分間かけて攪拌しながら滴下添加する。24時間後、得られた褐色溶液を飽和NaHCO₃水溶液と水とで洗浄し、過剰の臭素を除く。有機相は、Na₂SO₄で乾燥後、ロータリエバポレータで蒸発させる。白色の残渣をメタノールから再結晶すると、無色の結晶(m.p. 240°C)としてジブromo化合物3.45g(70%)が得られる。

【0030】(c) 2, 2', 7, 7'-テトラブromo-9, 9'-スビロピフルオレン

9, 9'-スビロビフルオレン3.16g(10.0mmol)の塩化メチレン30ml溶液に、無水FeCl₃8.0mg(0.5mmol)を加え、5ml塩化メチレン中の臭素2.1ml(4.1mmol)を10分間かけて滴下添加する。溶液を6時間還流する。冷却すると、生成物が沈殿する。沈殿物を吸引濾過し、少量の冷却塩化メチレンで洗浄する。乾燥後、テトラカルボン酸6.0g(95%)が、白色の固体として、得られる。

【0031】(d) 2-ブプロモ-9, 9'-スビロビフルオレンおよび2, 2', 7-トリブプロモ-9, 9'-スビロビフルオレンは、異なる化学量論比を用いて、同様に製造することができる。

【0032】(e) 2, 2'-ジシアノ-9, 9'-スビロビフルオレンを介しての2, 2'-ジブプロモ-9, 9'-スビロビフルオレンからの9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸2, 2'-ジブプロモ-9, 9'-スビロビフルオレン1.19gおよびCuCN0.54gを、DMF5ml中、6時間加熱還流する。得られる褐色の混合物を、水20ml中のFeCl₃(水和物)3gと濃塩酸1.5mlとの混合物に注ぐ。Cu錯体を破壊するために、混合物を60~70℃に30分間維持する。高温水溶液をトルエンで2度抽出する。次いで、有機相を希塩酸、水、および10%強度のNaOH水溶液で洗浄する。有機相を濾過し、蒸発させる。得られた黄色の残渣をメタノールから再結晶する。これにより、淡黄色の結晶として(融解範囲215~245℃)、2, 2'-ジシアノ-9, 9'-スビロビフルオレン0.72g(80%)が得られる。2, 2'-ジシアノ-9, 9'-スビロビフルオレン3gを30%強度のNaOH水溶液25mlおよびエタノール30mlとともに6時間加熱還流する。スビロビフルオレンジカルボン酸のナトリウム塩が、黄色の固体として沈殿し、これを、濾過し、25%強度のHCl水溶液中で加熱すると、遊離の酸が得られる。スビロビフルオレンジカルボン酸は、水酢酸から再結晶される。これにより、白色の結晶(m.p. 376℃, IRバンド1685cm⁻¹ C=O)2.2g(66.6%)が得られる。9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2', 7, 7'-テトラカルボン酸は、2, 2', 7, 7'-テトラブプロモ-9, 9'-スビロビフルオレンから同様に製造することができる。

【0033】(f) 2, 2'-ジアセチル-9, 9'-スビロビフルオレンを介しての9, 9'-スビロビフルオレンからの9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸[G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1202; V. Prelog, D. Bedekovic, Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2285]

9, 9'-スビロビフルオレン3.17gの無水二硫化炭素30ml溶液に微粉末無水AlCl₃9.0gを添加した後、攪拌しながら、アセチルクロライド1.58gの

無水二硫化炭素5ml溶液と、10分間かけて滴下混合し、還流下において1時間沸騰させる。混合物を、減圧下、蒸発乾固し、0℃で、水100gおよび2N塩酸50mlと混合する。従来通りにワークアップした後、ベンゼン/酢酸エチル(10:1)を用いて、粗生成物をシリカゲル上でクロマトグラフィーで分離する。これにより、2, 2'-ジアセチル-9, 9'-スビロビフルオレン3.62g(89%) (クロロホルム/酢酸エチルから再結晶。m.p. 255~257℃)と2-アセチル-9, 9'-スビロビフルオレン (クロロホルム/ベンゼンから再結晶。m.p. 225℃) 2.04mgが得られる。[また、クロマトグラフィーによれば、2, 2', 7-トリアセチル-9, 9'-スビロビフルオレン(m.p. 258~260℃)および2, 2', 7, 7'-テトラアセチル-9, 9'-スビロビフルオレン(m.p. >300℃)が単離可能であり、酢酸エチル/ヘキサンから再結晶可能である。] 2, 2', 7-トリアセチル-9, 9'-スビロビフルオレンは、異なる化学量論比を用いることにより、主生成物として得ることができる。最初に、臭素7.2gを、そして次に、2, 2'-ジアセチル-9, 9'-スビロビフルオレン3.0gの少量ジオキサン溶液を、0℃で、攪拌しながら、水酸化ナトリウム6.0gの水30ml溶液に滴下添加する。室温でさらに1時間攪拌後、透明な黄色溶液に、水20mlに溶解した亜硫酸水素ナトリウム1gを混合する。濃塩酸で酸性化した後、沈殿した無色の生成物を濾過し、少量の水で洗浄する。エタノールを用いて再結晶すると、透明なブリズム(m.p. 352℃)としての9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸が得られる。9, 9'-スビロビフルオレン-2-カルボン酸、9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2', 7-トリカルボン酸および9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2', 7, 7'-テトラカルボン酸も同様に製造することができる。

【0034】(g) 9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジメタノールを介しての2, 2'-ジカルボキシ-9, 9'-スビロビフルオレンからの2, 2'-ビス(プロモメチル)-9, 9'-スビロビフルオレン[V. Prelog, D. Bedekovic, Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2285]

室温で、ベンゼン中のナトリウムジヒドロビス(2-メトキシエトキシ)アルミニート(Fluka)の70重量%強度溶液10gを、2, 2'-ジカルボキシ-9, 9'-スビロビフルオレン(遊離カルボン酸)2.0gのベンゼン20mlの懸濁液に緩やかに滴下添加する。カルボン酸を溶解させつ、還流下、2時間沸騰させた後、過剰の還元剤は水を用いて10℃で分解し、混合物を濃塩酸で酸性化し、クロロホルムで振盪することによって抽出する。水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、有

機相を蒸発させ、残渣をベンゼンから再結晶させる。これにより、9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジメタノール (m.p. 25.4~25.5°C) 1.57g が得られる。氷酢酸中の臭化水素の33%強度水溶液91.5gを9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジメタノール13.5gのベンゼン400ml溶液に滴下添加し、混合物を還流下で7時間煮沸させる。次いで、混合物を水200mlと混合し、有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発させる。ベンゼンを用いるシリカゲル上のクロマトグラフィーにより、無色の板状体 (m.p. 17.5~17.7°C) として、2, 2'-ビス(プロモメチル)-9, 9'-スビロビフルオレン11.7gが得られる。

[0035] (h) 9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジメタノール380mgのトルエン15ml溶液を、グラファイト (Seloexette, Alpha Inorganics) 上のクロム(VI) オキシド5gと混合し、混合物を窒素下48時間還流する。次いで、ガラスフィルターを介してそれを吸引濾過し、濾液を蒸発させる。クロロホルムを用いるシリカゲル上のクロマトグラフィーおよび塩化メチレン/エーテルからの結晶化により、9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジカルボアルデヒド (m.p. >300°C) 152mgと2'-ヒドロキシメチル-9, 9'-スビロビフルオレン-2-カルボアルデヒド204mg (m.p. 28.2~28.3°C) が得られる。

[0036] (i) 2, 2'-ジアミノ-9, 9'-スビロビフルオレン濃HNO₃水溶液150mlと氷酢酸150mlとの混合物を、氷酢酸500ml中の9, 9'-スビロビフルオレン15.1gの沸騰溶液に、30分間かけて滴下添加し、続いて、溶液をさらに75分間還流させる。溶液を冷却して1時間放置した後、同体積の水を加え、それにより、生成物を沈殿させる。吸引濾過後、2, 2'-ジニトロ-9, 9'-スビロビフルオレンの黄色結晶 (m.p. 220~224°C) 18.5gが得られる。氷酢酸250mlからの再結晶により、淡黄色の針状結晶 (m.p. 24.5~24.9°C、分析的に純粋なものでは24.9~25.0°C) 12.7gが得られる。ジニトロスビロビフルオレン4.0mlと鉄粉末4.0gとの混合物を、1000mlのエタノール中で還流下、加熱し、15mlの濃HClを30分間かけて滴下添加する。さらに30分間還流した後、過剰の鉄を濾過する。緑色の濾液を水400ml、濃NH₄OH 15mlおよび酒石酸ナトリウムカリウム20gの溶液に加える。鉄錯体の暗緑色の溶液から白色のジアミンを濾過する。ジアミンを精製するために、それを希HClに溶解し、活性炭(Darco)とともに室温で攪拌し、濾過する。濾過した溶液は、NH₄OHで滴下中和し、その間、精密なガラス攪拌器で攪拌し続ける。沈殿した生成物は、吸引濾過する。これにより、白色の2, 2'-ジアミノ-9, 9'-スビロビフルオレン3.5

gが得られ、これは、エタノールから再結晶すること

ができる (m.p. 243°C)。
[0037] (j) 臭素蒸気を用いる固体の9, 9'-スビロビフルオレンの臭素化による2, 2', 7, 7'-テトラブromo-9, 9'-スビロビフルオレンの合成
微粉末9, 9'-スビロビフルオレン3.16g (10mmol) を平坦な磁器蒸発皿 (φ約15cm) 中に置く。この皿をデシケータ (φ約30cm) 中の穿孔した中間プレート上に設置する。デシケータの底には、結晶皿に臭素15.6g (4.8ml, 96mmol) を置く。デシケータは封じられるが、通気口は開放したままであり、形成されるHBrを散逸させる。デシケータをヒュームフード (fume hood) 中で一晩放置する。翌日、生成物を含む磁器皿は、臭素によってオレンジ色に着色しているが、これをデシケータから取り出し、ヒュームフード中に少なくともさらに4時間放置し、過剰の臭素およびHBrを散逸させる。生成物は、ジクロロメタン150mlに溶解し、次いで、無色になるまで、各回50mlの亜硫酸ナトリウム溶液 (飽和)、炭酸水素ナトリウム溶液 (飽和) および水で洗浄する。ジクロロメタン溶液を硫酸ナトリウム上で乾燥し、ロータリーエバポレータで蒸発させる。残渣は、ジクロロメタン/ペンタン4:1からの再結晶によって精製する。収率: 無色の結晶5.7g (92%)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 6.83(d, J=1.83Hz, 4H, H-1,1',8,8'); 7.54(dd, J=7.93, 1.83Hz, 4H, H-3,3',6,6'); 7.68(d, J=7.93Hz, 4H, H-4,4',5,5')。
[0038] (k) 2, 2', 4, 4', 7, 7'-ヘキサブromo-9, 9'-スビロビフルオレンからの合成

9, 9'-スビロビフルオレン3.16g (10mmol) の塩化メチレン20ml溶液に、無水FeCl₃200mgを加え、混合物を超音波で処理する。反応フラasksは、アルミホイルによって光から遮蔽する。つづいて、沸点で、臭素9.85g (3.15ml, 62mmol) の5ml塩化メチレン溶液を15分間かけて滴下添加する。溶液を還流下煮沸させ、超音波でさらに20時間処理する。冷却後、石油エーテルを添加し、混合物を吸引濾過する。生成物を、THF/メタノールからの再結晶によってさらに精製し、80°Cで5時間乾燥させる。収率: 無色の結晶6.15g (77%)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 6.76(d, J=1.53Hz, 2H, H-1,1'); 6.84(d, J=1.83Hz, 2H, H-8,8'); 7.60(dd, J=8.54, 1.83Hz, 2H, H-6,6'); 7.75(d, J=1.53Hz, 2H, H-3,3'); 8.49(d, J=8.54Hz, 2H, H-5,5')。

[0039] (l) 2, 7-ジブromo-9, 9'-スビロビフルオレンの合成
ジエチルエーテル15ml中のマグネシウム削り屑0.72g (30mmol) と2-ブロモビフェニル5.1ml (3

0mmol)から調製したグリニヤール試薬を、(超音波浴中で)攪拌しながら、2時間かけて、100ml乾燥ジエチルエーテル中の2, 7-ジプロモ-9-フルオレン10.0g(29.6mmol)の沸騰懸濁液に滴下添加する。添加が完了した後、混合物をさらに3時間沸騰させる。一晩冷却した後、沈殿した固体を吸引濾過し、冷却エーテルで洗浄する。濾過したマグネシウム錯体は、250ml氷水中の塩化アンモニウム15gの溶液中で加水分解する。1時間後、形成された9-(2-ビフェニル)-2, 7-ジプロモ-9-フルオレノールを吸引濾過し、水で洗浄し、吸引乾燥する(sucked dry)。閉環反応のため、乾燥したフルオレノールは、濃HClを3滴添加した後、氷酢酸100ml中で、6時間沸騰される。混合物を、一晩結晶化し、形成された生成物を吸引濾過し、氷酢酸と水で洗浄する。

収率: 2, 7-ジプロモ-9, 9'-スビロビフルオレン11g(77%)。それは、THFからの再結晶によって、さらに、精製することができる。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 6.73(d, J=7.63Hz, 2H, H-1', 8'); 6.84(d, J=1.83Hz, 2H, H-1, 8); 7.15(t d, J=7.63, 1.22Hz, 2H, H-2', 7'); 7.41(td, J=7.63, 1.22Hz, 2H, H-3', 6'); 7.48(dd, J=8.24, 1.83Hz, 2H, H-3, 6); 7.67(d, J=8.24; 2H, H-4, 5); 7.85(d, J=7.63, 2H, H-4', 5')。

【0040】(m) 2, 7-ジカルボエトキシ-9, 9'-スビロビフルオレンの合成

乾燥ジエチルエーテル50ml中のマグネシウム削り屑0.97g(40mmol)と2-プロモメフェニル9.32g(6.8mmol, 40mmol)から調製されたグリニヤール試薬を、2時間かけて、乾燥ジエチルエーテル100ml中の2, 7-ジカルボエトキシ-9-フルオレン13q(40mmol)の沸騰溶液に滴下添加する。添加が完了した後、混合物をさらに3時間沸騰させる。一晩冷却後、沈殿した固体を吸引濾過し、冷却エーテルで洗浄する。吸引濾過したマグネシウム錯体は、塩化アンモニウム15gの氷水250ml中の溶液中で加水分解する。1時間後、形成された9-(2-ビフェニル)-2, 7-ジカルボエトキシ-9-フルオレノールを吸引濾過し、水で洗浄し、吸引乾燥する。閉環反応のために、3滴の濃HClを添加した後、乾燥フルオレノールは、氷酢酸100ml中で6時間沸騰させる。混合物を一晩結晶化させ、形成された生成物を吸引濾過し、氷酢酸と水で洗浄する。

収率: 2, 7-ジカルボエトキシ-9, 9'-スビロビフルオレン15.1g(82%)。それは、エタノールからの再結晶によってさらに精製することができる。
¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.30(t, J=7.12Hz, 6H, エステル-C₂H₅); 4.27(q, J=7.12Hz, 4H, エステル-C₂H₅); 6.68(d, J=7.63Hz, 2H, H-1', 8'); 7.11(td, J=7.4, 1.22Hz, 2H, H-2', 7'); 7.40(td, J=7.48, 1.22Hz,

4H, H-1, 8, 3', 6'); 7.89(dt, J=7.63, 0.92Hz, 2H, H-4', 5'); 7.94(dd, J=7.93, 0.6Hz, 2H, H-4, 5); 8.12(d, J=7.93, 1.53Hz, 2H, H-3, 6)。

【0041】(n) 2, 7-ジプロモ-2', 7'-ジヨード-9, 9'-スビロビフルオレンの合成
還流冷却器と滴下漏斗とを備えた250mlの三径フラスコ中で、50ml氷酢酸中の2, 7-ジプロモ-9, 9'-スビロビフルオレン2.37gの懸濁液を80°Cで、水5mlと混合し、濃硫酸2ml、ヨウ素1.27g、ヨード酸0.53gおよび四酸化炭素5mlを添加した後、ヨウ素の色が消えるまで攪拌する。固体を続いて吸引濾過し、水で十分に洗浄する。乾燥後、沈殿をジクロロメタン150mlに溶解し、Na₂SO₄溶液、NaHC₂O₄溶液および水で逐次洗浄する。ジクロロメタン相をNa₂SO₄で乾燥し、続いて、蒸発させる。これにより、2, 7-ジプロモ-2', 7'-ジヨード-9, 9'-スビロビフルオレンの無色の結晶が定量的収率で得られる。それは、ジクロロメタン/ペンタンからの再結晶によって、さらに精製することができる。

¹H-NMR (CHCl₃, ppm): 6.80(d, J=1.83Hz, 2H); 6.99(d, J=1.53Hz, 2H); 7.51(d, J=8.24, 1.83Hz, 2H); 7.54(d, J=7.93Hz, 2H); 7.65(d, J=8.24Hz, 2H); 7.72(dd, J=8.24, 1.53Hz, 2H)。

【0042】B. 合成例

例 1

2, 2'-ビス(ベンゾフラン-2-イル)-9, 9'-スビロビフルオレン [W. Sahn, E. Schinzel, P. Jures, Liebig's Ann. Chem. (1974) 523の方法と同様の方法をを用いる。]

30 サリチルアルデヒド2.7g(22mmol)と2, 2'-ビス(プロモメチル)-9, 9'-スビロビフルオレン5.0g(10mmol)とを室温でDMF 15mlに溶解し、微粉砕NaOH 0.9g(22.5mmol)およびスパチュラチップ(spatulatip)のKIと混合する。混合物を加熱沸騰させ、沸点で1時間攪拌する。冷却後、反応溶液を、濃硫酸0.5ml、水7mlおよびメタノール7mlの混合物と混合する。混合物を、室温でさらに1時間攪拌し、結晶質の反応生成物を吸引濾過し、最初に、冷却メタノールで、次いで、水で洗浄し、60°Cで減圧乾燥する。これにより、2, 2'-ビス(2-ホルミルフェニルオキシメチル)-9, 9'-スビロビフルオレン4.6g(79%)が得られる。2, 2'-ビス(2-ホルミルフェニルオキシメチル)-9, 9'-スビロビフルオレン5.85g(10mmol)とエタノール10ml中で蒸留したてのアニン2.1g(22.5mmol)と混合する。スパチュラチップのp-トルエンスルホン酸を加え、混合物を、水分離器上で、もはや水が分離されなくなるまで(約3~5時間)、沸点で加熱する。反応混合物を冷却すると、対応するビス-ベンジリデンフェニルアミンが結晶質形態で沈殿する。それを吸引濾過し、メタノール

ルで洗浄し、60℃で減圧乾燥する。それは、DMFからの再結晶によって、さらに精製することができる。ビスベンジリデンフェニルアミン7.35q(10mmol)およびKOH0.62q(11mmol)を、窒素下、DMF30mlに導入する。続いて、混合物を、攪拌しながら、100℃で4時間加熱する。室温まで冷却後、沈殿物を吸引濾過し、少量のDMFおよび水で洗浄する。減圧乾燥オーブン中において60℃で乾燥した後、2,2'-ビス(ペンゾフラン-2-イル)-9,9'-スピロビピロピレンは、メチルピロエートからの再結晶によって精製することができる。

【0043】例 2

2,2',7,7'-テトラ(ペンゾフラン-2-イル)-9,9'-スピロビピロピレンは、適当に変更した化学量論比を用いて、例1と同様の方法によって調製することができる。

【0044】例 3

2,2',7,7'-テトラフェニル-9,9'-スピロビピロピレン

2,2',7,7'-テトラブromo-9,9'-スピロビピロピレン5q(7.9mmol)、フェニル硼酸(phenylboronic acid)3.86q(31.6mmol)、トリフェニルホスフィン331.5mq(1.264mmol)およびパラジウムアセテート70.9mq(0.316mmol)を、トルエン65mlと炭酸ナトリウム水溶液(2M)40mlとの混合物中でスラリー化(slurried)する。激しく攪拌しながら、混合物を還流下で24時間煮沸させる。室温まで冷却後、固体を吸引濾過し、水で洗浄し、50℃で減圧乾燥する。2.58qが得られる。濾液を50mlのトルエンで抽出し、乾燥した有機相を蒸発乾固させる。これにより、さらに1.67qが得られる。

総収率: 4.25q(86%)

【0045】例 4

2,2',7,7'-テトラキス(ピフェニル)-9,9'-スピロビピロピレン

2,2',7,7'-テトラブromoスピロビピロピレン5q(7.9mmol)、ピフェニル硼酸(biphenylboronic acid)5.7q(33.2mmol)、トリフェニルホスフィン331.5mq(1.264mmol)およびパラジウムアセテート70.9mq(0.316mmol)を、トルエン65mlと炭酸ナトリウム水溶液(2M)40mlとの混合物中で、スラリー化させる。激しく攪拌しながら、混合物を、還流下で24時間煮沸させる。室温まで冷却後、固体を吸引濾過し、水で洗浄し、50℃で減圧乾燥する。収率: 5.95q(81%)。

【0046】例 5

2,2',7,7'-テトラピフェニル-9,9'-スピロビピロピレンの合成

還流冷却器と精密なガラス攪拌器とを備えた250mlの二径フラスコ中で、テトラブromoスピロビピロピレン

5.5q、ピフェニル硼酸(biphenylboronic acid)7.2qおよびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム40mqをトルエン100mlと炭酸カリウム溶液50mlとの混合物中で、スラリー化する。精密なガラス攪拌器で攪拌しながら、不活性ガスのブランケットの下で、混合物を、還流下8時間煮沸させる。冷却後、生成物を吸引濾過し、沈殿物を水で洗浄し、乾燥する。トルエン相を濾液から分離し、水相をクロロホルムで振盪することによって1回抽出する。合わせた有機相を、硫酸ナトリウム上で乾燥し、ロータリエバポレータ上で蒸発させると、生成物の第2の画分が得られる。二つの生成物画分を合わせ(8q)、クロロホルムに溶解する。クロロホルム溶液を活性炭で沸騰させ、シリカゲルの短いカラムを通して濾過する。ロータリエバポレータ上で蒸発し、クロロホルム/ペンタンから再結晶した後、UV照射下で青色に蛍光する無色の結晶が得られる。

融点: 408℃(DSC)。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.14(d, J=1.53Hz, 4H); 7.75(dd, J=7.93; 1.53Hz, 4H); 8.01(d, J=7.93Hz, 4H); 7.34(dd, J=7.32, 1.37Hz, 4H); 7.42(t, J=7.32Hz, 8H); 7.58(24H)。

【0047】例 6

2,2',4,4',7,7'-ヘキサピフェニル-9,9'-スピロビピロピレンの合成

還流冷却器と精密なガラス攪拌器とを備えた250mlの二径フラスコ中で、ヘキサブromoスピロビピロピレン1.6qとピフェニル硼酸(biphenylboronic acid)3qとを、トルエン50mlと1Mの炭酸カリウム溶液50mlとの混合物中で、スラリー化する。混合物を、攪拌しながら、還流下で7時間煮沸させる。反応が完了した後、冷却した溶液を濾過し、濾液を水で振盪することによって、2回抽出する(相分離を向上させるために、クロロホルムを加える)。有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、シリカゲルの短いカラムを通して濾過し、続いて、ロータリエバポレータ上で蒸発させる。生成物を、ジクロロメタン/ペンタンからの再結晶によってさらに精製する。これにより、UV照射下で、青色に蛍光する無色の結晶2q(80%)が得られる。

¹³C-NMR [360MHz; ATP,ブロードバンドデカップリングした](CDCl₃, ppm): 65.94(C,スピロ-C); 126.95(C, Cl); 126.97(C, Cl), 127.17(C, Cl), 127.35(C, Cl), 127.36(C, Cl), 127.39(C, Cl), 127.52(C, Cl), 128.73(C, Cl), 128.75(C, Cl), 128.94(C, Cl), 129.90(C, Cl), 137.77(C, Cl), 137.86(C, Cl), 139.43(C, Cl), 139.69(C, Cl), 139.89(C, Cl), 140.09(C, Cl), 140.17(C, Cl), 140.22(C, Cl), 140.30(C, Cl), 140.63(C, Cl), 140.64(C, Cl), 140.68(C, Cl), 140.72(C, Cl), 140.74(C, Cl), 150.45(C, Cl), 150.92(C, Cl)。

【0048】例 7

9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸クロライドと5-(4-tert-ブチルフェニル)テトラゾールとからの2, 2'-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]-9, 9'-スビロビフルオレンの合成

(a) 5-(4-tert-ブチルフェニル)テトラゾールの合成

還流冷却器を備えた250mlの丸底フラスコ中で、p-tert-ブチルベンゾニトリル4.9g、塩化リチウム3.82gおよびナトリウムアジド5.85gならびにDMF 100ml中の臭化トリエチルアンモニウム8.2gを120℃で8時間加熱する。室温まで冷却後、水100mlを加え、混合物を、氷浴中で、もはや固体が沈殿しなくなるまで、希塩酸と混合する。沈殿物を吸引濾過し、水で洗浄し、乾燥する。エタノール/水からの再結晶により、無色の結晶4.4gが得られる。

(b) 9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸クロライド

還流冷却器と乾燥チューブとを備えた100mlフラスコ中で、9, 9'-スビロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸2g(5mmol)を、蒸留したのチオニルクロライド20mlおよび3滴のDMFと合わせて、還流下で4時間煮沸させる。冷却後、還流冷却器を蒸留ブリッジと取り替え、過剰のチオニルクロライドを減圧留去し、石油エーテル(30~80℃)40mlを残渣に加え、留去すると、結晶質の酸クロライドが残る。

(c) 2, 2'-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]-*

* 9, 9'-スビロビフルオレン

無水ピリジン20mlに溶解させた5-(4-tert-ブチルフェニル)テトラゾール2.0g(11mmol)を前記の酸クロライドに加え、混合物を、不活性ガスの下で2時間還流する。冷却後、混合物を水200mlに加え、2時間放置する。沈殿したオキサジアゾール誘導体を吸引濾過し、水で洗浄し、減圧下で乾燥する。続いて、クロロホルム/酢酸エチル(9:1)を用いて、シリカゲル上でクロマトグラフィーを行い、クロロホルム/ペンタンから再結晶する。これにより、無色の結晶2.4gが得られる。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.31(s, 18H, t-ブチル), 6.77(d, J=7.32Hz, 2H), 7.18(td, J=7.48, 1.22Hz, 2H), 7.44(td, J=7.40, 1.22Hz, 2H), 7.46(d, J=8.54Hz, 4H), 7.50(d, J=1.22Hz, 2H), 7.94(d, J=8.54Hz, 4H), 8.02(d, J=7.93Hz, 6H), 8.20(dd, J=7.93, 1.53Hz, 2H)。

【0049】C. 使用例

2, 2', 7, 7'-テトラキス(ビフェニル)-9, 9'-スビロビフルオレンをクロロホルム(30mg/ml)に溶解し、スピニング(1000rpm)を使用して、インジウム/錫オキシド(ITO)で被覆されたガラス支持体に塗布し、均一な透明フィルムを形成する。Mg/Ag(80/20)の電極をこのフィルムに減圧で蒸気蒸着することによって塗布する。ITO電極と金属電極との間に電界ポテンシャルを適用すると、金属電極はITO電極に対して負の電位を有し、青色のエレクトロルミネセンスが観測される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C07D 307/79
// C07C 13/72
211/61

識別記号 庁内整理番号

9280-4H

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ヘルマン・シェンク
ドイツ連邦共和国デー-65719 ホフハイム、
ブレッケンハイマー・シュトラッセ 32
(72)発明者 トマス・シュテーリン
ドイツ連邦共和国デー-65830 クリフテル、
フランクフルター・シュトラッセ 14

(72)発明者 ロラント・シュテルン
ドイツ連邦共和国デー-65189 ヴィースバーデン、
ハウベルリッサーシュトラッセ 13
(72)発明者 アルノ・ヴォルフ
ドイツ連邦共和国デー-55131 マインツ、
アム・リンゼンベルク 23
(72)発明者 ヴィリー・クロイダー
ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ、
ゼルトリウスリング 13